

⑨



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

⑪

Veröffentlichungsnummer:

**0 278 470
A2**

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑲ Anmeldenummer: 88101843.6

⑤①

Int. Cl. 4: C08L 23/10

⑳ Anmeldetag: 09.02.88

Claims for the following Contracting State: ES.

⑳ Priorität: 11.02.87 DE 3704207

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
17.08.88 Patentblatt 88/33

④④ Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL SE

⑦①

Anmelder: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
Postfach 80 03 20
D-6230 Frankfurt am Main 80(DE)

⑦②

Erfinder: Helberg, Jürgen, Dr.
Johann-Strauss-Strasse 60
D-6233 Kelkheim Taunus(DE)
Erfinder: Heufer, Gert, Dr.
Sperberstrasse 103
D-6232 Bad Soden am Taunus(DE)
Erfinder: Kloos, Friedrich, Dr.
Südring 112
D-6500 Mainz(DE)
Erfinder: Löw, Wolfgang
Lindenstrasse 48
D-6097 Trebur(DE)

④④ Polypropylen-Formmasse.

④⑦ Eine Polypropylen-Formmasse, welche im wesentlichen aus einem hochmolekularen Homopolymerisat oder Copolymerisat des Propylens und 0,001 bis 0,5 Gew.-% eines Nukleierungsmittels aus der Gruppe Natriumbenzoat, Natriummontanat, Calciummontanat, Aluminium-p-tert-butylbenzoat, Chinacridon, Naphthalimid, Dibenzylidensorbitol und Talkum ultrafein besteht, ergibt Formteile mit verbesserter Härte und Zähigkeit.

EP 0 278 470 A2

Polypropylen-Formmasse

Die Erfindung bezieht sich auf eine Polypropylen-Formmasse mit verbessertem Verarbeitungsverhalten und verbesserten Eigenschaften.

Bei der Verarbeitung von Polypropylen erweisen sich Verarbeitungsgeschwindigkeit und Eigenschaftsniveau in vielen Fällen als unzureichend. Es hat daher nicht an Versuchen gefehlt, diesen Mangel zu beseitigen.

Es ist bekannt, daß teilkristalline Thermoplaste, wie das Polypropylen, durch Zugabe von geeigneten Kristallisationskeimen, sogenannten Nukleierungsmitteln, in vielen Fällen hinsichtlich Verarbeitungsverhalten und Eigenschaften positiv beeinflusst werden können. Die Nukleierung führt zu einem feinsphärolithischen Gefüge und zu einer höheren Kristallisationstemperatur.

Die Folge davon ist, daß das herzustellende Produkt bereits bei höherer Temperatur formstabil wird und deshalb früher der Form entnommen werden kann. Daraus ergibt sich beim Spritzguß eine wesentliche Verkürzung der Zykluszeit, insbesondere bei dickwandigen Teilen, bei der Extrusion eine Erhöhung der Abzugsgeschwindigkeit.

Das feinsphärolithische Gefüge führt zu höherer Transparenz und aufgrund der höheren Kristallisationstemperatur zu erhöhter Kristallinität. Gleichzeitig wird eine Verbesserung von Härte und Steifigkeit der daraus hergestellten Formteile, jedoch eine Verminderung der Zähigkeitseigenschaften erreicht. Dieser unerwünschte Effekt hat den Einsatz von Nukleierungsmitteln in vielen Fällen erheblich eingeschränkt.

Es ist bekannt, daß durch Zusatz von γ -Chinacridon zu hochmolekularem Propylen-Homopolymer die Härte und Zähigkeit der daraus hergestellten Formteile erhöht wird (vgl. DE-AS 1 188 279). α - und β -Chinacridon sind nur wenig wirksam, sie erhöhen die Zähigkeit überhaupt nicht, nur die Härte.

Weiterhin ist die Verwendung von Aluminium-p-tert-butylbenzoat und Dibenzylidensorbitol als Nukleierungsmittel für Propylencopolymere bekannt (vgl. EP-A 137 482). Allerdings wird zur Erhöhung oder Erhaltung der Tieftemperaturzähigkeit Talkum zugesetzt. Man erreicht eine Verbesserung der Transparenz und eine zufriedenstellende Steifheit und Tieftemperaturzähigkeit. Eine Verbesserung der Härte wird nicht erwähnt.

Es bestand die Aufgabe, ein Propylenpolymer für Formteile mit verbesserter Zähigkeit und Härte zu finden.

Gefunden wurde, daß die Aufgabe mit einem Propylenpolymer, welches bestimmte Nukleierungsmittel enthält, gelöst werden kann.

Somit betrifft die Erfindung eine Polypropylen-

Formmasse, im wesentlichen bestehend aus einem Homopolymerisat oder einem Copolymerisat des Propylens mit Ethylen oder Buten mit einem Schmelzindex MFI 230/5 von kleiner oder gleich 5 g/10 min und 0,001 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf die Formmasse, eines Nukleierungsmittels aus der Gruppe Natriumbenzoat, Natriummontanat, Calciummontanat, Aluminium-p-tert-butylbenzoat, Chinacridon, Naphthalimid, Dibenzylidensorbitol und Talkum ultrafein.

Für die erfindungsgemäße Formmasse eignen sich Homopolymerisate und Copolymerisate des Propylens mit Ethylen oder Buten, welche ein hohes Molekulargewicht besitzen. Ihr Schmelzindex MFI 230/5 ist kleiner oder gleich 5 g/10 min (MFI 230/2,16 \leq ca. 1 g/10 min), vorzugsweise kleiner oder gleich 2 g/10 min (MFI 230/2,16 \leq ca. 0,5 g/10 min).

Als Nukleierungsmittel werden eingesetzt Natriumbenzoat, Natriummontanat, Calciummontanat, Aluminium-p-tert-butylbenzoat, Chinacridon, Naphthalimid, Dibenzylidensorbitol und Talkum ultrafein. Bevorzugt werden Natriumbenzoat, Chinacridon und Talkum ultrafein, insbesondere Natriumbenzoat. Die Korngröße dieser Nukleierungsmittel ist kleiner oder gleich 20 μ m, vorzugsweise kleiner oder gleich 10 μ m. Die Stoffe werden dem Polymeren in einer Menge von 0,001 bis 0,5 Gew.-%, vorzugsweise 0,001 bis 0,15 Gew.-% zugesetzt.

Die erfindungsgemäße Formmasse kann die üblichen, die Verarbeitung erleichternden und die physikalischen und chemischen Eigenschaften verbessernden Zusatzstoffe enthalten. Als solche sind zu nennen: Licht- und Wärmestabilisatoren, Antioxidantien, Antistatika, Gleitmittel, Antiblockmittel sowie Füll- und Verstärkungsstoffe, Farbpigmente, synthetische und natürliche Harze, kautschukartige Produkte und Flammschutzmittel. Die erste Gruppe ist in der Formmasse im allgemeinen in einer Menge von 0,01 bis 5 Gew.-%, berechnet auf die Menge Polymer (+ Füllstoff), enthalten. Füll- und Verstärkungsstoffe, Farbpigmente, synthetische und natürliche Harze, kautschukartige Produkte und Flammschutzmittel werden in einer Menge entsprechend den bestehenden Bedürfnissen eingesetzt.

Das Einarbeiten der Nukleierungsmittel in das Propylenpolymerisat geschieht auf bekannte Weise, beispielsweise mittels Mischer, Extruder, Walze, Knetter, Lufthomogenisierung, wobei bei der Einarbeitung auch ein Masterbatch der Nukleierungsmittel eingesetzt werden kann. Die erfindungsgemäße Formmasse bringt nicht nur eine verbesserte Zähigkeit und verbesserte Härte der Formteile im Vergleich zu Formteilen aus einer gleichen Formmasse ohne die genannten Nukleie-

rungsmittel, sondern besitzt auch bessere Verarbeitungseigenschaften. So gestattet sie kürzere Zykluszeiten beim Spritzguß und höhere Abzugsgeschwindigkeiten bei der Extrusion von Rohren und Profilen. Außerdem wird beim Blasformen durch Ausbildung einer höherkristallinen Haut auf der Oberfläche des Vorformlings das Ankleben der plastischen Masse an das Werkzeug vermindert.

6

Die erfindungsgemäße Formmasse kann deswegen mit besonderem Vorteil verwendet werden zum Spritzgießen dickwandiger Teile (z.B. Kühlwasserausgleichsbehälter für Kraftfahrzeuge), zur Extrusion von Tafeln und Rohren und zum Blasformen von Hohlkörpern, Konturen (z.B. Koffer) und technischen Teilen (z.B. Stoßfänger, Spoiler etc.).

10

15

Wenn Natriumbenzoat als Nukleierungsmittel verwendet wird, kann auf die Gegenwart von Calciumstearat als Säurefänger verzichtet werden. Calciumstearat hat außerdem einen negativen Einfluß auf die Nukleierung mit Natriumbenzoat.

20

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern:

25

Beispiele 1 bis 7 und Vergleichsbeispiele A bis O

Mehrere hochmolekulare ($MFI_{230/5} \leq 5 \text{ g/10 min}$) und niedermolekulare ($MFI_{230/5} \geq 5 \text{ g/10 min}$) pulverförmige Homopolymerisate und Copolymerisate des Propylens mit Ethylen wurden mit verschiedenen Nukleierungsmitteln gemischt und - entweder als Pulver oder als Granulat - zu Prüfkörpern verarbeitet. In der gleichen Weise wurden Prüfkörper, welche kein Nukleierungsmittel enthielten, zum Vergleich hergestellt. An den Prüfkörpern wurden Härte und Zähigkeit gemessen. Die Zusammensetzung der geprüften Formmassen und die Ergebnisse der Messungen sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengestellt.

30

35

40

45

50

55

Tabelle 1

Ausgangsmischungen

(Vergl.)

Beispiele	Art	PP-Ausgangspulver		Nukleierungsmittel	
		APP	C ₂ H ₄ (Gew.-%) (g/10 min)	Art	Konzentration (Gew.-%)
A	Homopolymerisat	4	-	-	-
1	"	"	0,26	Chinacridon	0,001
B	Copolymerisat	-	5	-	-
2	"	-	"	Chinacridon	0,001
C	"	-	6	-	-
3	"	-	"	Na benzoat	0,1
D	"	-	7	-	-
4	"	-	"	Al-p-tert-butylbenzoat	0,05
E	"	-	13	-	-
5	"	-	"	Al-p-tert-butylbenzoat Ca montanat	0,1 0,1
F	"	-	13	-	-
6	"	-	"	Talkum ultrafein	0,1
G	"	-	13	-	-
7	"	-	"	Al-p-tert-butylbenzoat	0,1

Fortsetzung von Tabelle 1

(Vergl.) Beispiele	Art	PP-Ausgangspulver			Nukleierungsmittel		
		APP (Gew.-%)	C ₂ H ₄ (Gew.-%)	MFI 230/5 (g/10 min)	Art	Konzentration (Gew.-%)	
H1	Copolymerisat	-	9	18,5	-	-	
H2	"	-	"	"	Na-benzoat	0,3	
I1	Homopolymerisat	2	-	55,4	-	-	
I2	"	"	-	"	Talkum ultrafein	0,3	
K1	"	2	-	35,2	-	-	
K2	"	"	-	"	Talkum ultrafein	0,3	
L1	Copolymerisat	-	9	21,1	-	-	
L2	"	-	"	"	Talkum ultrafein	0,3	
M1	"	-	9	21	-	-	
M2	"	-	"	"	Talkum ultrafein	0,3	

Tabelle 2

FERIEPRODUKTE

Vergl. Bsp.	MFI 230/5	Form	Härte/SteiŸigkeit		Stauchfestigk. Flaschen (N)	akv ³⁾ (mJ/mm ²)	Fallfestigk. Flaschen ⁴⁾		Falltest/Platten H 50 5)	
			KDh ¹⁾	BKM ²⁾			0°C	0°C	0°C	-20°C
			(N/mm ²)	Wert	max.	23°C	(cm)	(cm)	(cm)	(cm)
	g/10		(N/mm ²)	3 mm		0°C	-20°C			
A 1	0,94 0,93	Granulat "	65 68	- -	- -	16 25	- -	- -	- -	- -
B 2	0,83 0,85	Granulat "	51 53	- -	- -	12 21	- -	- -	- -	- -
C 3	0,25 0,25	Pulver "	- -	800 1150	- -	- -	17 30	190 250	- -	- -
N 3	0,6 0,6	Granulat "	- -	850 1150	- -	- -	15 23	150 230	- -	- -
O 3	5,0 5,0	Granulat "	- -	950 1160	- -	- -	11 11	180 200	- -	- -
D 4	6,0 6,2	Granulat "	56 62	- -	193 213	- -	10,7 14,1	186 167	- -	- -
E 5	3,7 3,8	Granulat "	54 58	877 1059	- -	34,8 36,5	18,1 27,8	- -	240 250	130 143

Vergl. Bsp.	MFI 230/5	Form	Härte/Steifigkeit		Stauchfestigk. Flaschen (N)	akv ³⁾ (mJ/mm ²)	Fallfestigk. Flaschen ⁴⁾		Falltest/Platten H 50 5)	
			KDH ¹⁾	BKM ²⁾			0°C	-20°C	0°C	-20°C
			(N/mm ²)	Wert	3 mm	max.				
	g/10		(N/mm ²)	(N/mm ²)			(cm)	(cm)	(cm)	(cm)
F	3,7	Granulat	54	877	-	-	34,8	18,1	14,4	130
6	3,5	"	56	963	-	-	36,8	23,3	-	160
G	3,7	Granulat	54	877	-	-	34,8	18,1	14,4	130
7	4,0	"	56	1060	-	-	37,3	24,6	-	130
H1	21,8	Granulat	58	1265	-	-	20,2	12,3	-	-
H2	24,4	"	64	1409	-	-	15,8	10,8	-	-
I1	62	Granulat	80	1520	-	-	3,9	-	-	-
I2	63	"	89	1710	-	-	3,1	-	-	-
K1	165	Granulat	85	1460	-	-	3,4	-	-	-
K2	163	"	92	1730	-	-	2,9	-	-	-
L1	59	Granulat	62	1050	-	-	11,2	-	-	-
L2	60	"	65	1200	-	-	9,0	-	-	-
M1	160	Granulat	57	980	-	-	7,4	-	-	-
M2	157	"	62	1070	-	-	5,2	-	-	-

Anmerkungen zur Tabelle 2

1) KDH: Kugeldruckhärte, DIN 53 456, Platte 4 mm

2) BKM: Biegebiegebruchmodul, 1 min-Wert, Biegebiegebruchversuch $b_0 = 5 \text{ N/mm}^2$

3) akv: Kerbschlagzähigkeit, entsprechend DIN 53 453, Normkleinstab. m. V-Kerbe

4) Stauchfestigkeit/Fallfestigkeit Flaschen: (Praxistest Fa. Henkel)

a. Stauchfestigkeit

Ein definierter Hohlkörper (Streusanddose 700 ml, 35 g) wird belastet und die Kraft im N bei 3 mm und maximaler Verformung gemessen.

b. progr. Falltest

Prüftemperatur 0 °C

30 temperierte Flaschen werden mit Wasser gefüllt auf einen Falltisch gestellt und unter schrittweiser Erhöhung der Fallhöhe auf einen Betonboden fallen gelassen. Die Flaschen, die noch gehalten haben, werden erneut mit erhöhter Fallhöhe gemessen, bis die letzte Flasche zerstört ist. Ermittelt wird die Höhe, bei der 50 % der Flaschen zerstört sind (h 50 Wert).

5) Falltest Platten: ("Lukall" Fa. Hoechst)

Prüftemperatur 23 °C 0 °C -20 °C -40 °C

Fallbär 2 kg, jeweils 6 Platten werden mit verschiedenen Fallhöhen geprüft. Prüfungsende ist die Höhe, bei der alle 6 Platten zerstört sind. Daraus wird rechnerisch das Mittel gezogen und ergibt die mittlere Fallhöhe.

Ansprüche

1. Polypropylen-Formmasse, im wesentlichen bestehend aus einem Homopolymerisat oder einem Copolymerisat des Propylens mit Ethylen oder Buten mit einem Schmelzindex MFI 230/5 von kleiner oder gleich 5 g/10 min und 0,001 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf die Formmasse, eines Nukleierungsmittels aus der Gruppe Natriumbenzoat, Natriummontanat, Calciummontanat, Aluminium-p-tert-butylbenzoat, Chinacridon, Naphthalimid, Dibenzylidensorbitol und Talkum ultrafein.

2. Formmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Nukleierungsmittel Natriumbenzoat, Aluminium-p-tert-butylbenzoat, Calciummontanat, Chinacridon oder Talkum ultrafein ist.

3. Formmasse nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Nukleierungsmittel Natriumbenzoat, Chinacridon oder Talkum ultrafein ist.

4. Verfahren zu Verbesserung von Härte und Zähigkeit von Polypropylenformteilen durch Zugabe von Nukleierungsmitteln zu der zur Herstellung der Formteile vorgesehenen Formmasse, dadurch gekennzeichnet, daß man zu der im wesentlichen aus einem Homopolymerisat oder einem Copolymerisat des Propylens mit Ethylen oder Buten mit einem Schmelzindex MFI 230/5 von kleiner oder gleich 5 g/10 mm bestehenden Formmasse 0,001 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf die Formmasse, eines Nukleierungsmittels aus der Gruppe Natriumbenzoat, Natriummontanat, Calciummontanat, Aluminium-p-tert-butylbenzoat, Chinacridon, Naphthalimid, Dibenzylidensorbitol und Talkum ultrafein zugibt.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Nukleierungsmittel Natriumbenzoat, Aluminium-p-tert-butylbenzoat, Calciummontanat, Chinacridon oder Talkum ultrafein ist.

Patentansprüche für den folgenden Vertragsstaat: ES

1. Verfahren zur Verbesserung von Härte und Zähigkeit von Polypropylenformteilen durch Zugabe von Nukleierungsmitteln zu der zur Herstellung der Formteile vorgesehenen Formmasse, dadurch gekennzeichnet, daß man zu der im wesentlichen aus einem Homopolymerisat oder einem Copolymerisat des Propylens mit Ethylen oder Buten mit einem Schmelzindex MFI 230/5 von kleiner oder gleich 5 g/10 mm bestehenden Formmasse 0,001 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf die Formmasse, eines Nukleierungsmittels aus der Gruppe Natriumbenzoat, Natriummontanat, Calciummontanat, Aluminium-p-tert-butylbenzoat, Chinacridon, Naphthalimid, Dibenzylidensorbitol und Talkum ultrafein zugibt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Nukleierungsmittel Natriumbenzoat, Aluminium-p-tert-butylbenzoat, Calciummontanat, Chinacridon oder Talkum ultrafein ist.